

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-236809

(43)公開日 平成9年(1997)9月9日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F 1/1339	5 0 5		G 0 2 F 1/1339	5 0 5
C 0 8 L 9/00	L A Y		C 0 8 L 9/00	L A Y
19/00	L A Y		19/00	L A Y
51/04	L K Z		51/04	L K Z

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平8-338301

(22)出願日 平成8年(1996)12月18日

(31)優先権主張番号 特願平7-340476

(32)優先日 平7(1995)12月27日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 田原 修二

千葉県茂原市東郷1900番地 三井東圧化学株式会社内

(72)発明者 牧野 繁男

千葉県茂原市東郷1900番地 三井東圧化学株式会社内

(72)発明者 伊藤 健司

千葉県茂原市東郷1900番地 三井東圧化学株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 液晶封止用樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 液晶セル製造工程において、作業性が良く、低い温度と短い時間で硬化し、歩留まりと生産性を向上させ、このことで省エネルギーと低コストを実現させ、高い信頼性をもつ、とりわけ耐湿性と接着性に優れる液晶封止用樹脂組成物を提供することである。

【解決手段】 ゴム変性不飽和化合物、カップリング剤、充填剤及び光開始剤を主成分とする液晶封止用樹脂組成物。該ゴム変性不飽和化合物は分子内に少なくとも1つ以上の重合可能なエチレン性不飽和結合を有する単量体に、アクリル系ゴム、シリコン系ゴム、ウレタン系ゴム又は共役ジエン系ゴムによりグラフト化して得られる化合物である。該ゴム変性不飽和化合物のゴムの粒系が0.2~5 μ m、その数平均分子量が1000~100000及びその含有量が0.5~45重量%である。

【効果】 該樹脂組成物を用いる紫外線硬化では、作業性良く、低温かつ短時間で、信頼性の高い液晶表示用パネルを作製する事ができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ゴム変性不飽和化合物、カップリング剤、充填剤及び光重合開始剤を必須成分として含有することを特徴とする液晶封止用樹脂組成物。

【請求項 2】 ゴム変性不飽和化合物が、分子内に重合可能なエチレン性不飽和結合を有する単量体に、アクリル系ゴム、シリコン系ゴム、ウレタン系ゴムおよび共役ジエン系ゴムの少なくとも一種のゴムでグラフト化して得られる化合物であることを特徴とする請求項 1 記載の液晶封止用樹脂組成物。

【請求項 3】 ゴム変性不飽和化合物のゴムの粒径が、 $0.2 \sim 5.0 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1 記載の液晶封止用樹脂組成物。

【請求項 4】 ゴム変性不飽和化合物のゴムの数平均分子量が、 $1000 \sim 100000$ であることを特徴とする請求項 1 記載の液晶封止用樹脂組成物。

【請求項 5】 ゴム変性不飽和化合物のゴムの含有量が、該ゴム変性不飽和化合物中 $0.5 \sim 45.0$ 重量%であることを特徴とする請求項 1 記載の液晶封止用樹脂組成物。

【請求項 6】 2 枚の電極付透明基板の間に液晶組成物が封入され、かつ該基板の周縁が請求項 1 に記載の液晶封止用樹脂組成物により接着されてなる液晶表示パネル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液晶封止用樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、近年の表示機器の多様化と厳しい環境下で使用できる、高い信頼性を要求される液晶表示装置の封止に適した、新規な紫外線硬化型液晶封止用樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、パーソナルコンピューター、音響機器、計測機器、カラーテレビ等を中心に電子化が急速に進んだ結果、液晶を用いる表示方式が広く採用されてきた。これは、消費電力が極めて少なく、駆動電力が低く、太陽光の下でも充分鮮明さや明暗差が取れる等の特長とともに、小型・軽量化が可能となり、低価格化を達成できるようになったこと、また、液晶によるカラー化技術もブラウン管(CRT)をも凌ぐ程になったことなどによるものと考えられる。このような利点から液晶表示体(LCD)の応用分野は、ますます拡大の様相を見せてきている。

【0003】それに伴ない、今日LCDの高品位化や生産性向上が盛んに検討されているが、中でも、液晶セル製造工程における硬化温度の低下、及び硬化時間を短縮するとともに高信頼性を維持することが切望されている。またこのことは、液晶セル製造の省エネルギー化と製造コストおよび製品の低価格化にも大きく寄与する。

【0004】液晶封止用樹脂については、エポキシ樹脂

が汎用され、以前は、二液加熱硬化型エポキシ樹脂、現在は一液加熱硬化型エポキシ樹脂(例えば、特開昭57-137317号公報、特開昭59-157330号公報、特開平6-75231号公報および特開平6-73164号公報)が用いられている。一方、最近では、紫外線硬化型アクリル系接着剤やエポキシ系接着剤の使用が検討されており、例えば紫外線硬化型アクリル系接着剤(特開昭59-137929号公報、特開平1-243029号公報および特開平3-188186号公報)紫外線硬化型エポキシ系接着剤(特開昭61-34477号公報及び特開平1-254786号公報)が開示されている。

【0005】しかしながら、これらの接着剤では、いずれも硬化温度の低下、硬化時間の短縮、及び高信頼性等の要望を十分に満たすことはできないのが実状である。すなわち、二液性エポキシ樹脂の場合は、ポットライフが短く増粘しやすいために、作業性や歩留まり、更には生産性が悪い。現行主流の一液加熱硬化型エポキシ樹脂でも、通常 150°C の温度で、60分間以上の硬化時間を要し、さらに低い 130°C の温度で硬化させた場合、必要とする性能が発現するまでに、2時間以上の長時間を要し、硬化時間の短縮に適合しない。

【0006】また、現行の紫外線硬化型アクリル系接着剤は、硬化温度の低下、および硬化時間の短縮は可能であるが、作業性やパターン形状保持性が悪く、また信頼性試験においても耐湿性及び接着性が十分でないという問題を残している。紫外線硬化型エポキシ系接着剤についても、ほぼ同様な理由の他に電極腐食性の問題があり、ほとんど実用化されていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】液晶封止用樹脂組成物(以下シール材)は、二枚の電極付透明基板間に液晶を封じ込めるとともに、二枚の基板を強く接着するという役割を果たす。この時、シール材に要求される性能としては、

①基板との高い接着性をもつものであること、②液晶との反応性が無いこと、③耐高温高湿性であること、④スクリーン印刷性に優れること、および⑤絶縁性に優れること、が主なものである。しかし、現在①～⑤の全てを満足するものはない。

【0008】一般に①の要求を満足させる為には、第1の手法として、直鎖状不飽和化合物を使用したり、可塑剤、可とう性付与剤の添加がある。しかし、相対的に接着力は向上するが、弾性率が低下し、強靱性に欠ける。また、ガラス転移点が低下し、高温時の強度が下がる等の問題がある。

【0009】第2の手法として、液状ゴムまたは固形ゴム粒子をブレンドする方法がある。しかし、ゴムと樹脂との親和性が異なる場合、エネルギー吸収能が低下したり、ゴム粒子の粒径コントロールが難しいので樹脂設計が困難である。

【0010】第3の手法として、粉状ポリマーのブレン

ドがある。この手法では、粉状ポリマー（通常 P E S、P E E K 等のエンジニアリングプラスチック）と樹脂との親和性が低い為、エネルギー吸収能が十分でないという問題がある。

【0011】また、第 1～3 の手法は、液晶ディスプレイ用として使用する場合、粒子制御ができないという事は致命的な問題となる。なぜならば、液晶ディスプレイの場合、接着厚み（液晶を封じ込める空間の厚み）は通常 5～7 μm であり、これ以上の粒径を持つ粒子が存在すると、シール部に大きなゴムのみの領域ができ、性能の極端な低下を招くか、最悪の場合液晶セルを造る事ができなくなるからである。

【0012】すなわち、本願発明の課題は、液晶セル製造工程において、作業性がよく、低い温度と短い時間で硬化し、歩留まりと生産性を向上させ、このことで省エネルギーと低コストを実現させ、高い信頼性をもつ、上述の①～⑤の要求を満足する、とりわけ耐湿性と接着性に優れた液晶封止用樹脂組成物を提供することである。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するため鋭意検討した結果、紫外線硬化型樹脂組成物において、特定のゴム成分によりグラフト化されたゴム変性不飽和化合物が有効であるという事実を見出し、本発明に至った。

【0014】本発明によれば、ベース樹脂の選択が容易で、親和性を制御でき、常温で容易に混合分散できる。また、樹脂とグラフト重合し、一種のアロイを形成している事から、エネルギーを直接伝播でき、応力緩和に好適である。同時に粒径コントロールが可能で、最適エネルギー吸収能を発現させることができる等の長を有している。

【0015】本発明の特長は、高い接着性を持たせるだけの為にゴム成分を用いている訳ではなく、要求性能として「発明が解決しようとする課題」項に示した③を同時に満足させることである。つまり先に記述したとおり、接着剤とシール材両方の目的を同時に満足させることである。

【0016】シール材に要求される性能として「発明が解決しようとする課題」項に示した①～③のために、基板とシール材との界面の密着性を高くし、その界面からの水分の進入を防ぐ必要がある。また、シール材自身は、その中を水分が浸透しにくいものでなくてはならない。そして、液晶と接触する面においては、液晶との反応があってはならない。

【0017】本願発明のシール材は、ゴム変性不飽和化合物を用いた組成物とすることにより、界面の応力緩和能力を最大限に発現させることによって、界面の接着力を向上させると同時に、界面の密着性が向上した結果として水分の浸透を最小限に押さえることに成功した。実施例からも接着力の高いものほど電気特性が良くなって

いる。また更に特徴的なことは、本発明により、スクリーン印刷後の泡抜けや消泡性が向上し、実施例 1～5 で説明するように、全てが良好となっている。

【0018】すなわち、本発明は、(1) ゴム変性不飽和化合物、カップリング剤、充填剤及び光重合開始剤を必須成分として含有することを特徴とする液晶封止用樹脂組成物であり、また、(2) ゴム変性不飽和化合物が、分子内に重合可能なエチレン性不飽和結合を有する単量体に、アクリル系ゴム、シリコン系ゴム、ウレタン系ゴム及び共役ジエン系ゴムの少なくとも一種のゴムでグラフト化して得られる化合物であることを特徴とする(1)記載の液晶封止用樹脂組成物であり、また、(3) ゴム変性不飽和化合物のゴムの粒径が 0.2～5.0 μm であることを特徴とする(1)記載の液晶封止用樹脂組成物であり、また、(4) ゴム変性不飽和化合物のゴムの数平均分子量が 1000～100000 であることを特徴とする(1)記載の液晶封止用樹脂組成物であり、また、(5) ゴム変性不飽和化合物のゴムの含有量が該ゴム変性不飽和化合物中 0.5～45.0 重量%であることを特徴とする(1)記載の液晶封止用樹脂組成物であり、また、(6) 2 枚の電極付透明基板の間に液晶組成物が封入され、かつ該基板の周縁が(1)記載の液晶封止用樹脂組成物により接着されてなる液晶表示パネルである。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明に用いるゴム変性不飽和化合物とは、液晶封止用樹脂組成物が硬化した後に樹脂層の中にゴム粒子が分散している、いわゆる海／島構造をとることができる紫外線硬化型樹脂組成物であればいずれでもよい。つまり、不飽和化合物にゴムがグラフト重合されているものである。

【0020】不飽和化合物とは、アクリル酸、メタクリル酸、ビニルエーテル誘導体を骨格に有し、1 分子中に不飽和基を 1 個以上有するものであればいずれでもよい。その具体例を、(1) 不飽和基を 1 個有する化合物、(2) 不飽和基を 2 個有する化合物および(3) 不飽和基を 3 個以上有する化合物に分けて以下に示す。但し本発明は、これにより限定されない。

【0021】(1) 不飽和基を 1 個有する化合物

モノアクリレート化合物：メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、ベンジルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、イソアミルアクリレート、ラウリルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、エトキシエチレングリコールアクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシポリエチレングリコールアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、イソボルニルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノ

キシプロピルアクリレート、2-アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタル酸等。

モノメタクリレート化合物：メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、イソアミルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ブトキシエチルメタクリレート、エトキシジエチレングリコールメタクリレート、メトキシトリエチレングリコールメタクリレート、フェノキシエチルメタクリレート、フェノキシポリエチレングリコールメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-メタクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタル酸等。

モノビニルエーテル化合物：*n*-ブチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、イソアミルビニルエーテル、ラウリルビニルエーテル、ブトキシエチルビニルエーテル、エトキシジエチレングリコールビニルエーテル、メトキシトリエチレングリコールビニルエーテル、フェノキシエチルビニルエーテル、フェノキシポリエチレングリコールビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテル、イソボルニルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルビニルエーテル、2-ビニロキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタル酸等。

【0022】(2) 不飽和基を2個有する化合物

ジアクリレート化合物：エチレングリコールジアクリレート等のグリコール系ジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート等のジオール系ジアクリレート、エチレンオキシド変性ビスフェノールAジアクリレート等のビスフェノールA系ジアクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート等。

ジメタクリレート化合物：エチレングリコールジメタクリレート等のグリコール系ジメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート等のジオール系ジメタクリレート、エチレンオキシド変性ビスフェノールAジメタクリレート等のビスフェノールA系ジメタクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジメタクリレート等。

ジビニルエーテル化合物：エチレングリコールジビニルエーテル等のグリコール系ジビニルエーテル、1,6-ヘキサジオールジビニルエーテル等のジオール系ジビニルエーテル、エチレンオキシド変性ビスフェノールAジビニルエーテル等のビスフェノールA系ジビニルエーテル、ジメチロールトリシクロデカンジビニルエーテル等。

【0023】(3) 不飽和基を3個以上有する化合物

多官能アクリレート化合物：トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等。

多官能メタクリレート化合物：トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート等。

多官能ビニルエーテル化合物：トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、ジペンタエリスリトールヘキサビニルエーテル等。

【0024】これら以外に、ウレタン変性やシリコーン変性の不飽和化合物であれば、いずれでも使用することができる。また、これらは必要に応じて二種以上混合して使用しても差し支えない。

【0025】本発明において、ゴム変性不飽和化合物を得る際のゴム粒子の分散方法としては、上記の不飽和化合物にゴム粒子を分散してもよく、又は、不飽和化合物にゴム粒子を溶解した後、硬化時に析出させてもよい。また、不飽和化合物中で一部の不飽和化合物とのグラフト共重合体生成下でゴム粒子を形成させる方法もよい。好ましくは、ゴムの粒径を制御し易い方法、例えば不飽和化合物中で一部の不飽和化合物とのグラフト共重合体生成下でゴム粒子を生成させる方法等がよい。

【0026】これらの方法は、ゴム粒子と不飽和化合物界面に相互作用を有して安定に分散している方法である。ゴム粒子と不飽和化合物界面に相互作用を有しないと、硬化後に凝集しやすく、高い信頼性を保持しにくい。また、ゴムは適度に架橋していると、硬化による応力によってもゴム粒子が変形などしにくく、好ましい。

【0027】不飽和化合物にグラフトするゴムとして用いるアクリルエステル系ゴムとしては、コア・シェル型エマルションを乾燥して得られるゴム粒子、および特開昭55-16053号公報または特開昭55-21432号公報等に開示されているものがある。

【0028】シリコーン系ゴムとしては、シリコーンゴム微粒子を用いる方法、特開昭60-72957号公報に開示の方法、特開平7-170523号公報に開示の方法、その他エポキシ樹脂に二重結合を導入してその二重結合と反応可能な活性水素含有シリコーンを反応させてグラフト体を生成した後、グラフト体の存在下でシリコーンゴムモノマーを重合させる方法、エポキシ樹脂に二重結合を導入してそれに重合可能なビニル基含有シリコーンモノマーを反応した後、グラフト体を生成する方法、さらにはこのグラフト体の存在下でシリコーンゴムモノマーを重合させる方法で得られるもの等がある。

【0029】ウレタン系ゴムとしては、例えばメチレンジイソシアネート(MDI)の一部のイソシアネート基にヒドロキシエチルアクリレート(メタクリレート)を

付加させ、イソシアネート残基は、OH、NH、SH、COOH等のイソシアネートと反応しうる官能基を持つ化合物を付加させた、いわゆるMDIのモノアクリレート（メタアクリレート）付加物〔A〕を重合または共重合し、製造したものがあげられる。

【0030】ゴム粒子の形成は、〔A〕のアクリル基に対し、ブチルアクリレートや2-エチルヘキシルアクリレート等のゴムとなりうるモノマーを重合または共重合する方法が良い。基本的には同時にシリコン系ゴムと同じ方法が可能であり、またイソシアネート化合物やポリオールを選択により、ウレタンの特徴的な弾性、応力緩和性を発現させることができ、応用範囲が広い。

【0031】共役ジエン系ゴムとしては、例えば1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、イソプレン、1,3-ヘキサジエン、クロロブレン等のモノマーを重合または共重合して製造することができ、市販品を使用することができる。特に、末端にカルボキシル基を有するブタジエンとアクリロニトリルとの共重合体、末端にアミノ基を有するブタジエンとアクリロニトリルとの共重合体等は、エポキシ樹脂に溶解、硬化時にゴムが析出するタイプで比較的ゴム粒子を形成しやすい。しかしながら、粒径の制御は難しく、前記の二方法（アクリルエステル系ゴム樹脂及びシリコン系ゴム樹脂）に比べると、性能上十分になることがある。また、これらの各種のゴム成分は、一種または二種以上使用してもよい。

【0032】本発明に用いるゴム変性不飽和化合物のゴム成分は、いわゆる平均粒径が0.2~5.0 μ m、好ましくは0.2~2.0 μ mの粒子で分散している、いわゆる海／島構造をとり得るものがよい。平均粒径が上記の範囲外では、本発明の高い信頼性が得られず、性能の低下がある。ゴムの粒子系が0.2 μ mより小さいと、応力緩和性が低下する。具体的にはガラス転移点（以下T_g）50℃以上のゴム変性不飽和化合物を用いた場合、十分な接着力を得ることができない。また、ゴムの粒子径が0.2 μ mより小さいと、泡抜けや消泡性が悪くなる。従って、スクリーン印刷性の場合には直線性が悪くなり、でき上がったセル内に気泡痕が残ることになる。ディスペンサー塗布の場合にはシールの切れが多発する。ゴムの粒子径が5.0 μ mを越えると、シール内にゴムのみの領域が多くなり、樹脂層の凝集力低下を招き、結果として接着力が低下する。また、ゴムの粒子径が5.0 μ mを越えると、シール内にゴムのみの領域が多くなり、界面および樹脂層の水分バリア性が低下し、結果として耐高温高湿性が低下する。さらに、シール内にゴムのみの領域が多くなる結果、セルギャップが変動し易くなる。

【0033】ゴム変性不飽和化合物中のゴムの数平均分子量は1000~100000、好ましくは5000~50000である。また、ゴム変性不飽和化合物のゴムの含有量は、ゴム変性不飽和化合物中、0.5~45.0重量%、好ましくは5~25重量%がよい。

【0034】上記したゴム成分の粒径、グラフト量及び数平均分子量は、使用するアクリル系、シリコン系、ウレタン系及び共役ジエン系におけるモノマー及びオリゴマーの種類や量に依存し、これらを組合せたものが上記の範囲を満足することが必要である。

【0035】本発明において、このゴム変性不飽和化合物を用いることは、応力緩和性、ガラス転移点（T_g）の上昇に伴う樹脂組成物の脆性改善に効果が大きく、結果としてより高T_gの系への変性が可能となる。

【0036】次に、本発明で用いるカップリング剤としては、（1）ビニルシラン系カップリング剤：ビニルトリクロルシラン、ビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等、（2）アリルシラン系カップリング剤：アリルトリクロルシラン、アリルトリス（ β -メトキシエトキシ）シラン、アリルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン等、（3）アクリロイルシラン系カップリング剤：アクリロイルトリクロルシラン、アクリロイルトリス（ β -メトキシエトキシ）シラン、アクリロイルトリエトキシシラン、アクリロイルトリメトキシシラン等が挙げられ、これらは、一種または二種以上使用してもよい。

【0037】これらのカップリング剤の添加量は、本発明に用いる樹脂組成物の組成により大きく変化するが、一般的には、樹脂組成物100重量部中に0.2~8重量部が好ましい。この量が0.2重量部未満では、接着力や耐湿性が十分でなく、また8重量部を越えると、樹脂の凝集力が低下し、結果として接着力や信頼性の低下を招く。

【0038】また、本発明で用いる充填剤としては、紫外線硬化を阻害しないものであればいずれでもよく、これらは一種又は二種以上併用しても差し支えない。例えば、

（1）無機質充填剤：炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩；硫酸バリウム、硫酸マグネシウム等の硫酸塩；ケイ酸アルミニウム、ケイ酸ジルコニウム等のケイ酸塩；酸化鉄、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛等の酸化物；カオリン、タルク、アスベスト粉、石英粉、雲母、ガラス繊維等、及び

（2）有機質充填剤：ポリエチレン粉、ポリプロピレン粉、ポリスチレン粉、ポリ酢酸ビニル粉、ポリスチレン、酢酸ビニル共重合体粉、ポリメタアクリレート粉、ポリエステル粉、フェノール樹脂粉、エポキシ樹脂粉等が挙げられる。

【0039】これら充填剤の添加量は、本発明に用いる樹脂組成物の組成、特に充填剤そのものの種類により大きく変化するが、一般的には樹脂組成物中、1~50重量%、好ましくは2~25重量%がよい。本発明において、充填剤は一般的に粘度調整剤としても作用するため、そ

の量が1重量%未満では、塗布作業性が悪く塗布されたパターンの保持性も劣るなどの欠陥を生じやすく、また、50重量%を越えると、スクリーン印刷等による塗布に支障をきたしがちであり、また紫外線による硬化性が極端に低下することになる。

【0040】なお、充填剤の混合に当たっては、スクリーン印刷等のスクリーンの目詰まり防止等のため三本ロール等で混練し、微細化して使用することが望ましい。さらに、本発明に用いる光重合開始剤としては、可視光から紫外領域の波長の光によって分解、ラジカルを発生し、これが上記のゴム変性不飽和化合物の二重結合を開環重合させることができるものであれば特に限定はない。例えば、アルキルアセトフェノン系、アルキルフェニルケトン系、ベンゾインアルキルエーテル系、ベンゾフェノン系、チオキサントン系、アントラキノン系等が挙げられる。これらは一種又は二種以上併用しても差し支えない。

【0041】これら光重合開始剤の添加量は、樹脂組成物中0.1~10.0重量%、好ましくは0.5~5.0重量%である。この量が10.0重量%を越えると、接着性や耐湿性が低下し、また0.1重量%未満では、硬化しにくくなり、いずれも好ましくない。

【0042】本発明の樹脂組成物においては、必要に応じて他の公知の添加剤を添加することは、本発明の効果を損なわない範囲であれば、何ら差し支えない。例えば、硬化促進剤（増感剤）、溶剤、顔料、染料、可塑剤、レベリング剤、消泡剤、反応性稀釈剤等の各種添加剤を、必要に応じて用いることができる。

【0043】上述の樹脂組成物は、三本ロール等の分散機を用い十分に混練し、本発明にかかる液晶表示パネルの液晶封止用シール剤組成物を得ることができる。得られたシール剤組成物は、液晶表示パネルの作製に用いられる。すなわち配向処理された透明電極付きガラス基板上に本発明にかかるシール剤組成物をスクリーン印刷またはディスペンサーなどを用いて所定の位置に塗布する。このシール剤組成物の塗布されたガラス基板の上に、他方のガラス基板を対向させ、加圧下で紫外線などの光線を用いて照射し、シール剤組成物を硬化させる。この様にして作製された2枚の貼り合わせられたガラス基板の間に、真空中で液晶封入口より液晶を注入した後、封入口を封じ液晶表示パネルを作製する。

【0044】

【実施例】以下に、実施例及び比較例により本発明を詳細に説明する。以下において、「部」と「%」は重量基準である。

【0045】合成例1 ゴム変性不飽和化合物（A-1）の合成
トリレンジイソシアネート（TDI）240部にヒドロキシエチルアクリレート（HEA）160部を70℃で2時間反応させ、TDI/HEAアダクトを調製した。次に、こ

のアダクト10部に、ポリプロピレングリコール（PPG-2000）100部、及びジブチルスズジラウレート1.0部を加え、80℃で4時間反応させ、中間体アクリレートを得た。次に、この中間体アクリレート60部にブチルアクリレート6部、ドデシルメルカプタン0.2部、グリシジルメタクリレート2部、ジビニルベンゼン0.2部、アゾビスジメチルバレロニトリル0.5部、及びアゾビスイソブチロニトリル0.5部を加え、80℃で2時間重合反応させた。これに、上記のアダクト100部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂ジアクリレート90部、及びネオペンチルグリコールジアクリレート10部を加え、アクリル系ゴム変性不飽和化合物（A-1）を調製した。このゴム変性不飽和化合物は、平均粒径0.2μmのゴム粒子を島とする、いわゆる海/島構造をとり、ゴム含有量3.4%及び数平均分子量3500である。これらの物性値を表1にまとめる。

【0046】合成例2 ゴム変性不飽和化合物（A-2）の合成

合成例1と同様に操作して調製したTDI/HEAアダクト20部に、ポリプロピレングリコール（PPG-2000）100部、ジブチルスズジラウレート1.0部を加え、80℃で4時間反応させ、中間体アクリレートを得た。次に、この中間体アクリレート60部に、ブチルアクリレート60部、ドデシルメルカプタン0.2部、グリシジルメタクリレート20部、ジビニルベンゼン0.2部、アゾビスジメチルバレロニトリル0.5部、及びアゾビスイソブチロニトリル0.5部を加え、80℃で2時間重合反応させた。これに、上記のアダクト100部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂ジアクリレート90部、及びネオペンチルグリコールジアクリレート10部を加え、アクリル系ゴム変性不飽和化合物（A-2）を調製した。このゴム変性不飽和化合物は、平均粒径0.5μmのゴム粒子を島とする、いわゆる海/島構造をとり、ゴム含有量16.1%及び数平均分子量7000である。これらの物性値を表1にまとめる。

【0047】合成例3 ゴム変性不飽和化合物（A-3）の合成

合成例1と同様に操作して調製した中間体アクリレート52部に、ブチルアクリレート60部、ドデシルメルカプタン0.2部、ヒドロキシエチルメタクリレート20部、ジビニルベンゼン0.2部、アゾビスジメチルバレロニトリル0.5部、及びアゾビスイソブチロニトリル0.5部を加え、80℃で2時間重合反応させた。これに、上記のアダクト100部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂ジアクリレート180部、及びネオペンチルグリコールジアクリレート20部を加え、更に脱水縮合型シリコーンゴム200部を加え、強撹拌しながら2時間反応させ、シリコーンゴム/アクリルゴム変性不飽和化合物（A-3）を調製した。このゴム変性不飽和化合物は、平均粒径4.5μmのゴム粒子を島とする、いわゆる海/島構造をとり、ゴム含有量42.4%及び数平均分子量78000である。これらの物性値を表1にまとめる。

【0048】合成例4 ゴム変性不飽和化合物（A-4）の合成

合成例1と同様に操作して調製した中間体アクリレート60部に、ラジカル反応性シリコンオイル50部、及びアゾビスイソブチロニトリル1.0部を加え、70℃で3時間、更に90℃で1時間重合反応させた。これに、上記のアダクト100部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂ジアクリレート90部、及びネオペンチルグリコールジアクリレート10部を加え、更に常温硬化型シリコンゴム300部を加え、強撹拌しながら2時間反応させ、シリコンゴム変性不飽和化合物（A-4）を調製した。このゴム変性不飽和化合物は、平均粒径 2.0 μ m のゴム粒子を島とする、いわゆる海／島構造をとり、ゴム含有量25.2%及び数平均分子量 45000である。これらの物性値を表1にまとめる。

【0049】合成例5 ゴム変性不飽和化合物（A-5）の合成

合成例1と同様に操作して調製した中間体アクリレート60部に、活性水素を有するシリコン化合物20部を、塩化白金酸を触媒として反応させた。次に、これに、常温硬化型シリコンゴム300部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂ジアクリレート250部、及びネオペンチルグリコールジアクリレート50部を加え、強撹拌しながら2時間反応させ、シリコンゴム変性不飽和化合物（A-5）を調製した。このゴム変性不飽和化合物は、平均粒径0.8 μ mのゴム粒子を島とする、いわゆる海／島構造をとり、ゴム含有量34.0%及び数平均分子量 15000である。これらの物性値を表1にまとめる。

【0050】合成例6 ゴム変性不飽和化合物（A-6）の合成

合成例1と同様に操作して調製中間体アクリレート52部に、ブチルアクリレート100部、ドデシルメルカプタン0.2部、ヒドロキシエチルメタクリレート50部、ジビニ

ルベンゼン0.5部、アゾビスジメチルバレロニトリル1.0部、及びアゾビスイソブチロニトリル1.0部を加え、80℃で2時間重合反応させた。これに上記のアダクト100部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂ジアクリレート90部、及びネオペンチルグリコールジアクリレート10部を加え、更に脱水縮合型シリコンゴム400部を加え、強撹拌しながら2時間反応させ、シリコンゴム／アクリルゴム変性不飽和化合物（A-6）を調製した。このゴム変性不飽和化合物は、平均粒径7.3 μ m のゴム粒子を島とする、いわゆる海／島構造をとり、ゴム含有量53.6%及び数平均分子量108000である。これらの物性値を表1にまとめる。

【0051】合成例7 ゴム変性不飽和化合物（A-7）の合成

合成例1と同様に操作して調製したTDI／HEAアダクト10部に、ポリプロピレングリコール（PPG-2000）100部、ジブチルスズジラウレート1.0部を加え、80℃で4時間反応させ、中間体アクリレートを得た。次に、この中間体アクリレート60部に、ブチルアクリレート3部、ドデシルメルカプタン0.1部、グリシジルメタクリレート1部、ジビニルベンゼン0.1部、アゾビスジメチルバレロニトリル0.5部、及びアゾビスイソブチロニトリル0.5部を加え、80℃で2時間重合反応させた。これに、上記のアダクト100部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂ジアクリレート90部、及びネオペンチルグリコールジアクリレート10部を加え、アクリル系ゴム変性不飽和化合物（A-7）を調製した。このゴム変性不飽和化合物は、平均粒径 0.1 μ m のゴム粒子を島とする、いわゆる海／島構造をとり、ゴム含有量2.7%及び数平均分子量950である。これらの物性値を表1に示す。

【0052】

【表1】

表1：ゴム変性不飽和化合物の物性値

	1	2	3	4	5	6	7
ゴム変性 不飽和化合物	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7
平均粒径 (μ m)	0.2	0.5	4.5	2.0	0.8	7.3	0.1
数平均分子量	3500	7000	78000	45000	15000	108000	950
ゴム含有量 (%)	3.4	16.1	42.4	25.2	34.0	53.6	2.7

【0053】実施例1～5

各種の成分を下記のような割合でミキサーにて混合し、

セラミックス製三本ロールにて充填剤の粒径が $10\mu\text{m}$ 以下になるまで混練した。

ゴム変性不飽和化合物 (A-1 ~ A-7)	100部
カップリング剤	3部
ビニルトリメトキシシラン (KBM-1003 : 商品名、信越化学工業社製)	
充填剤	5部
シリカ粉 (アエロジル#380 : 商品名、日本アエロジル社製)	
充填剤	10部
アルミナ粉 (AL-45 : 商品名、昭和軽金属社製)	
光重合開始剤	3部
2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン (IRUGACURE 369 : 商品名、チバガイギー社製)	
光重合開始剤	0.2部
ジエチルチオキサントン (カヤキュア-DETX : 商品名、日本化薬社製)	

この混練物100部、及びスペーサー (径 $5\mu\text{m}$ 、ミルドファイバー) 3部を室温で十分に混合し、液晶封止用樹脂組成物を得た。

【0054】次に、この樹脂組成物を、ガラス基板 (透明電極及び配向膜付き) 上に塗布した。塗布方法は、スクリーン印刷方式を用いた。この上に、他方のガラス被着基板を貼り合わせ、圧締治具にて圧着した後、紫外線を照射して硬化させ、液晶封止用セルを得た。この時、紫外線照射の条件としては、メタルハライドランプ (1灯、160 watt/cm) を使用し、ランプの高さ10 cm、ラインスピード1.0m/min、及び積算光量 1000 mJ/cm^2 である。また、用いたガラスは全てバリウムホウケイ酸ガラス (型番7059、コーニング社製) に二酸化ケイ素処理したものである。更に、得られた液晶封止用セルにおいて、液晶封入口からビフェニル型液晶を入れ、その封入口をストラクトボンドES-302 (商品名、三井東圧化学社製、二液型常温硬化性エポキシ樹脂) で封じ、液晶パネルを作製した。

【0055】得られた液晶封止用樹脂組成物及び液晶パネルは、下記の試験で評価し、それらの結果を表3に示す。

・作業性：液晶封止用セルを作製するまでの作業、すなわち印刷、貼り合わせ及び紫外線による硬化までの性能を総称する。その中、とりわけ印刷性 (パターン形状保持性、泡抜け性、レベリング性) 等を4段階で評価し

た。

◎優れている、○良好、△若干問題あり、×問題あり

・接着強度：樹脂組成物をガラス基板 ($50\text{mm} \times 50\text{mm} \times 1.1\text{mm}$ 厚さ) 上に、硬化後の樹脂組成物がガラス基板の中心で約10mm直径 \times 約 $10\mu\text{m}$ 厚さになるように、スクリーン印刷方式にてパターンを塗布し、これに他方のガラス被着基板を貼り合わせ、圧締治具にて圧着した後、紫外線を照射して硬化させ、試験片を得た。次に、試験片を作製した直後、それを煮沸水に3~5時間浸漬した後、及びそれを 80°C で95%RHの湿潤環境に1000時間放置した後、それぞれについて面引張り接着強度 (Kg/cm^2) を測定した。

・電気特性：液晶パネルを作製した直後、及びそれを 80°C で95%RHの環境に1000時間放置した後、それぞれについて端子間の電流を測定し、その変化率 (倍) を求めた。

【0056】比較例1~6

実施例1において、ゴム変性不飽和化合物 (A-1) 100部を、表2に示す樹脂組成物の種類・量に変える以外、全く同様に操作して、液晶封止用樹脂組成物を得、更には液晶封止用セル、液晶パネルを作製した。得られた液晶封止用樹脂組成物及び液晶パネルは、上記の試験で評価し、それらの結果を表3に示す。

【0057】

【表2】

表 2 : 比較例の組成比と物性値

組成単位 : 部

		比 較 例					
		1	2	3	4	5	6
ゴム変性 不飽和化 合物	A-2	—	2	—	—	—	—
	A-3	—	—	1	—	—	—
	A-6	—	—	—	50	100	—
	A-7	—	—	—	—	—	100
アクリレート(*1)		90	90	90	45	—	—
アクリレート(*2)		10	10	10	5	—	—
平均粒子径 (μm)		—	0.5	4.5	7.3	7.3	0.1
数平均分子量		—	7000	78000	108000	108000	950
ゴム含有量 (%)		—	0.3	0.4	26.8	53.6	2.7

* 1 : ビスフェノール A ジアクリレート

(NK エステル BPE-200 : 商品名、新中村化学社製)

* 2 : ポリエチレングリコールジアクリレート

(NK エステル A-200 : 商品名、新中村化学社製)

【0058】

【表 3】

表 3 : 評価結果

		作業 性	接着強度 (Kgf / cm ²)				電気 特性 (倍)
			直後	煮沸水 浸漬時間 (Hrs)		濕潤環境 放置時間 (Hrs)	
				3	5		
実 施 例	1	○	266	258	254	261	1.04
	2	◎	322	316	312	326	1.02
	3	○	288	291	272	275	1.11
	4	◎	336	326	321	324	1.01
	5	○	263	268	265	266	1.05
比 較 例	1	×	135	94	87	61	1.54
	2	△	194	143	121	148	1.43
	3	△	138	106	91	103	1.68
	4	×	173	121	113	143	2.13
	5	×	115	118	106	111	2.28
	6	×	121	98	87	72	1.50

【0059】

【発明の効果】本発明の組成物は、作業性がよく、低温かつ短時間の紫外線硬化により、信頼性の高い液晶表示

用パネルを作製することができ、また、このことは省エネルギーと低コストにも大きく寄与する。

フロントページの続き

(72)発明者 伊丹 清次
千葉県茂原市東郷1900番地 三井東圧化学
株式会社内

(72)発明者 下小路 広美
東京都江戸川区篠崎町 1-271